

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32516

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	6/02	7019-4 C		
	6/04	7019-4 C		
	6/10	7019-4 C		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-214357	(71)出願人	000138185 株式会社モリタ製作所 京都府京都市伏見区東浜南町680番地
(22)出願日	平成3年(1991)7月30日	(72)発明者	伊藤 充雄 長野県塩尻市広丘郷原1780 松本歯科大学 総合歯科医学研究所内
		(72)発明者	藤村 芳三郎 京都市伏見区東浜南町680 株式会社モリ タ製作所内
		(72)発明者	荻野 碩哉 京都市伏見区東浜南町680 株式会社モリ タ製作所内
		(74)代理人	弁理士 松野 英彦

(54)【発明の名称】 歯科用殺菌性硬化組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 歯科用の歯牙充填補修材や義歯成形補助剤に殺菌機能を付与した、歯科用殺菌性硬化性組成物を提供する。

【構成】 歯科用硬化性組成物に金属（特に、白金パラジウムあるいはチタン）を担持したチタニアを配合して、その硬化体に殺菌性を付与する。

【効果】 金属担持チタニア微粉を含有する硬化体に適宜可視光線を照射すれば、該硬化体と周辺歯部は殺菌されて、う蝕や歯周疾患の予防、悪臭防止に有効である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属を担持したチタニア微粉を混合して成る歯科用殺菌性硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、歯科用の歯牙充填補修材や義歯成形補助材に殺菌機能を付与した歯科用殺菌性硬化性組成物の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】歯科治療においては、歯牙のう蝕による欠損部や根管の病根部には、切除・消毒や歯髄の除去と拡孔、消毒等の処置の後、充填材や補修材を充填、塗布もしくは盛付けをして、当該歯牙を整形復元する治療がなされる。また、歯槽膿漏により失った歯牙については義歯により補充する治療がなされる。

【0003】これらの治療に際しては、歯根管内を緻密に充填する歯根管充填材、歯根管から歯質に通ずる細孔を密封するシーリング材、歯牙面に他の部材を接着する歯科用接着材や歯科用セメント、歯牙欠損部を補充盛付するコンポジットレジンや光重合レジン、歯牙面に塗布するプライマーあるいは喪失歯牙の代用をなす義歯や歯牙表面に貼着して歯冠などを修復する陶材などが使用されている。

【0004】これらの歯科材料は、一部が欠如した歯牙の表面や歯根管内に塗布・接着、充填されて、硬化して固形物として、長期にわたり歯牙部に保持されるものであるが、治療の際にこの固形物に空洞を生じたり、歯牙との接着面の一部に間隙を生じたり、あるいは歯根管尖孔の密封が不完全であると、長年の使用中に、細菌類の繁殖源となって、歯根管尖孔や歯周の疾患を生ずる危険が高くなり、その対策が要求されている。

【0005】歯根管充填材に関しては、従来技術には、X線造影材と共に抗菌材を配合した歯根管充填材が知られており、例えば、粉液型で、粉剤に α -リン酸三カルシウム、ハイドロキパタイト、X線造影材及び抗菌材を含み、液剤には、ポリアクリル酸系水液であり、抗菌材にはヨードホルム又はクロルヘキシジン塩酸塩を利用する充填材が開示されている（特開昭62-19508号）。

【0006】また、歯科用硬化物にあらかじめ抗菌性ゼオライトを配合する抗菌性硬化物も提案されており、ゼオライトを含有させた歯冠修復用レジン（特開平1-290612号）は、歯肉縁付近のレジン歯冠表面に付着した細菌の繁殖を抑制して歯周疾患を予防することを目的とし、またゼオライトを配合したレジン製義歯用床材（特開平1-254608号）は、義歯粘膜面に付着した菌類やカビ類の増殖を抑制しようとするものである。さらに、陶材にゼオライトを配合して一体焼成する抗菌性陶材も提案されている（特開平1-275507号）。

【0007】義歯の調整においては、患者の歯顎部から、印象材により印象を採取して、固化印象材の陰型を得て、次いでこの陰型に焼成石膏を流し込み、石膏模型を作製し、石膏模型を基礎に、義歯床やブリッジと歯冠を調整する。患者からの印象採取と石膏模型の作成の際に、印象材、石膏模型は、患者の唾液や血液を介して患者の細菌等が付着し、これらを取扱う歯科術者や義歯作成者は細菌により感染する危険が常にある。

【0008】従来技術には、あらかじめ、消毒剤を含有させたアルギン酸印象材が提案されており（特開平1-100110号）、配合されたグルコン酸ヘキシジンなどの消毒剤の殺菌作用により印象材を介しての感染を遮断しようとするものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】歯牙の修復材料など歯科用硬化材料は、歯牙に長期間固着されて、その硬化を発揮するものであるから、当該硬化材料に配合された殺菌剤や抗菌性ゼオライトは、長期間安定であって、かつ一定の薬効が維持される必要があるが、長年使用中に殺菌成分の溶出や分解によって殺菌効果の低減消失する可能性が高く、またゼオライトは、細菌を吸着してその活性を低下させて繁殖を抑制するだけであって、細菌を死滅させるものではなく、従って、自己の歯牙部の疾患の発生や他人への感染を完全に防止できるものではない。

【0010】また、印象材への消毒剤の配合は、歯顎部へ押圧により印象材に付着した細菌を確実に殺菌できる点で有効であるが、上記と同様に消毒剤成分によってはかえって人体への為害性に問題があるものがある。

【0011】一方、近年に至り、金属とチタニアとを接触させて光を照射すると、チタニアは光半導体として挙動し、水中では顕著な殺菌性を示すことが見出されている。

【0012】本発明は、チタニアの有する光電気化学的殺菌作用を利用して、殺菌剤を使用することなく持続性と安全性の高い歯科用殺菌性の硬化性組成物を提供して、上記諸問題に対処しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の歯科用硬化性組成物には、金属微粉を担持したチタニア微粉が混合されていることを特徴とするものである。

【0014】ここにチタニア微粉はルチル型であっても、アナターゼ型であってもよいが、粒子径100 μ m以下、好ましくは5 μ m以下の微粉であって、かつ金属を担持している形態が要求される。担持される金属としては、歯牙に長期に固定される場合の硬化性組成物には、人体に対する為害性の観点から、白金、パラジウムもしくはチタニウムが最適であり、次いで、銀、金、ニッケル等の卑金属なども使用可能である。また、印象材や石膏模型に対しては、ニッケルが使用される。

【0015】金属微粉をチタニアに担持させる形態は、

金属とチタニア粒子とが固着して、電氣的に接触している状態であればよく、チタニア微粒子の表面に白金等の金属が固着したものを使用するかまたは、金属粉末とチタニア粒子とを単に混練し互いの表面に担持したのもでも良い。例えば、四塩化白金酸塩水溶液中にチタニア微粉を添加して光照射を行い白金皮膜を被着させる方法や、真空中で白金をチタニア微粉に蒸着する方法、ニッケル塩を含有する電解液中にチタニア微粉を分散させて、粒子表面にニッケルを無電解メッキする方法などの従来法が採用できる。また、機械的方法として、金属チタニウムとチタニアの混合微粉を圧縮成型して得たブリケットを真空中で高温加熱し、冷却後再度、粉碎して、焼結微粉とする方法や金属チタニウムとチタニアの混合微粉を圧縮と粉碎とを繰り返して固結させる方法も採用することができる。

【0016】歯科用硬化性組成物は後述のように、通常、使用前は粉剤と液剤又は液剤と液剤との組合わせから成り、使用に際して両者を混合してペースト状もしくは液状として、所定歯牙部位に使用されて硬化するが、本発明においては、あらかじめ、液剤もしくは粉剤に金属を担持した当該チタニア微粉を配合する。金属を担持したチタニア微粉は、歯根管充填剤、シーリング材、サージカルバック、歯科用セメント、プライマー、コンポジットレジン、硬質レジンもしくは光重合レジン、レジン義歯、又は義歯調整用の印象材もしくは石膏に混合されて、本発明の歯科用殺菌性硬化性組成物が構成される。以下に実施の態様として本発明を説明する。

【0017】歯根管充填材は、治療後の歯髄腔の空隙を補充して完全に封鎖して、根管底部の根尖孔と歯周組織との間及び根管と口腔との間の細菌感染経路を遮断するものであるが、本発明においては、酸化亜鉛、ロジン及び硫酸バリウム等のX線造影材を主成分とする粉材中に、上記白金もしくはチタニウムを担持したチタニア微粉を配合し、使用に際しては、ユジノールを含む液剤と上記粉剤とを混和して、ペースト状として、歯根管に充填し、硬化させる。また水酸化カルシウム系の充填剤に対しては、当該水酸化カルシウム粉末に当該チタニア微粉が添加される。

【0018】歯科用セメントは、補綴物の合着、う蝕窩洞の充填、覆髄材、裏装材、支台の築造に供される硬化剤であり、その種類は多様であるが、例示すれば、酸化亜鉛とリン酸との反応を利用するリン酸亜鉛セメント、酸化亜鉛とポリカルボン酸の反応を利用したポリカルボキシレートセメント、アルミノシリケートとポリカルボン酸の反応を利用したグラスアイオノマーセメント等、酸-アルカリ反応によって硬化させるものが使用され、本発明においては、アルカリ成分を含む粉剤中に、上記金属を担持したチタニア微粉を混合しておく。他種類のセメントに対しても、同様に粉剤もしくは液剤に当該チタニア微粉が混合され、殺菌性の歯科セメントが形成さ

れる。

【0019】歯牙への接着のための上記セメントの塗布に先立って、歯牙表面に塗布されるプライマーに対しても、上記根管充填剤に先立って、歯質細管充填用のシーリング材に対しても、無機フィラーに加えて又はその代わりに、上記金属を担持したチタニア微粉を添加配合して、本発明の殺菌性プライマー又はシーリング材が構成できる。

【0020】コンポジットレジン、硬質レジン、う蝕窩洞の充填、欠損歯牙部の充填、歯冠の盛整に供される硬化体で、また広く接着剤として利用可能であるが、従来から多官能性（メタ）アクリル酸エステル誘導体の液状ポリマーと、重合開始剤とシリカ微粉のようなフィラーとを主要成分とする二液型の硬化性組成物が従来から広く使用されており、光重合レジン、同様の液状ポリマーと光重合開始剤、還元剤及びフィラーから成る一液型で、可視光照射で重合硬化する組成物である。本発明には、当該フィラーに加えて、上記金属担持のチタニア微粉を混合した殺菌性のコンポジットレジン等歯科用レジンを構成することができる。

【0021】フィラーに加えて、当該チタニア微粉を混合して、殺菌性義歯用組成物が構成される。レジン製義歯床材や裏装材にも同様に適用される。

【0022】これら修復用レジンやレジン義歯は、硬化後に外観と咬合の調整のため、その表面が切削され、平滑面にされる。フィラーは、本来、歯質の光沢・色調を付与し、硬化物の強度を高めるために配合されるが、本発明においては、歯牙の目視可能な部位に使用される修復用もしくは義歯用のレジンには、チタニア微粉がフィラーに混合されて好適に使用される。

【0023】本発明の殺菌性硬化性組成物には、酸化亜鉛を主成分とする粉剤と、ユジノールを主成分とする液剤から成るサージカルバックと称される繃帯材が含まれ、この場合は、当該粉剤中に金属担持のチタニア微粉を配合される。歯科用として歯肉炎による歯肉縁部を削除した跡に本発明の繃帯材をペースト状にして添着して、固化せしめ、当該患部の殺菌と治癒促進を図り、感染を防止するものである。

【0024】義歯調整用の印象材においては、通常、アルギン酸印象材が広く使用されているが、この場合、本発明は、アルギン酸塩、硫酸カルシウムと珪藻土などのフィラーからなる粉剤中に、上記金属担持のチタニア微粉を配合して構成され、水と混和して使用する。本発明は、その他、寒天印象材にも適用される。また、石膏模型用焼石膏に対しては、焼石膏微粉中に上記金属担持のチタニア微粉を混和して、本発明の殺菌性石膏が形成される。

【0025】上記殺菌性硬化性組成物への、チタニア微粉の配合量は、その硬化物の種類、用途や硬化物が歯質に包蔵されるか露出されるかの相違、殺菌の必要性等に

よって異なるが歯根管充填材に対しては、粉剤中1～50重量%、歯科用セメントに対しては、粉剤中1～35重量%、歯科用レジンに対しては、レジン100部に対して1～20部、印象材に対しては粉剤中1～75重量%、石膏に対しては粉剤中1～50重量%とする。尚、この配合量はそれぞれ精度、硬度、耐久性に応じて上記範囲内で適当に変えることができる。

【0026】

【作用】金属を担持したチタニア微粒子は、湿潤状態で光を照射すると、チタニアは光半導体として作用し、チタニアの価電子帯の電子が励起されて伝導帯に移行するとともに、価電子帯に正孔を残し、チタニア界面で水と反応してOHラジカル又は酸素 O_2 を発生させ、他方、チタニアの伝導帯中の電子は、チタニア表面に固結した金属に伝導して金属表面で放電して、水素 H_2 を発生する。このチタニアの光照射による光電気化学的反応が殺菌に密接に関与して、大腸菌、緑膿菌、黄色ブドウ球菌、枯草菌、黒カビ、口腔内に存在する菌その他の細菌や真菌を有効に死滅させることができる。照射光については、紫外線を必要とせず、太陽光、特に蛍光灯の可視光で十分な殺菌効果を生ずる。

【0027】上記金属担持チタニア微粉は、硬化性組成物の粉剤に、又はフィラー中に混合されているから、混練して、塗着充填して成る硬化物中に均一に分散している。

【0028】コンポジットレジン、硬質レジン、光重合レジン、又はレジン義歯は、歯質外に露出して形成される硬質体の部分は、研磨により表面が平滑にされるが、当該硬化体表面に露出した当該チタニア粒子が光照射により、その硬化物表面及び接合した歯牙表面を殺菌する。特に歯肉縁下部に埋設される歯牙位置に補修用の当該チタニア配合のレジンを使用すれば、歯周部の殺菌に有効で、治療後の当該歯周部の歯周疾患の予防が可能である。

【0029】義歯やレジン義歯床をチタニア微粉配合のレジンで成型し、その硬化体表面に露出したチタニアが殺菌効果を付与するから、口腔内殺菌と悪臭防止に有効となる。

【0030】接着剤、歯科用セメントにつき、硬化の際に空洞や接着不良による狭隙が生じても、チタニアの殺菌効果によって、当該空洞等で繁殖しがちな菌類を死滅させることができ、接着部に発生しがちな新たな菌を防止することができる。

【0031】充填材やシーリング材においては、分散している当該チタニア微粉の殺菌効果により、口腔から歯根管下部の根尖底への細菌感染と細菌の繁殖を防止することができる。

【0032】口腔内の歯牙部に固定される上記硬化体に殺菌性を付与するには、光を照射する必要があるが、歯科治療中であれば、可視光線照射器で当該硬化体に照明

する。歯質は半透明であるから、歯質に内装された歯根管充填材に対しても、歯質に接する境界部は照明することができる。また、一般家庭にあっても、口を開けて蛍光灯の照明光を採り入れるようにすれば、レジン硬化体を照明することは可能である。

【0033】金属担持のチタニア微粉を配合した印象材又は石膏は、印象採取後又は石膏賦型後、速やかに湿潤状態で蛍光灯照明下に保持すれば、その硬化体の表面を容易に殺菌できる。

【0034】

【実施例】まず、金属を担持したチタニア微粉の製作を以下に示す。チタニア微粉は、チタン白（平均粒度1～100 μm ）を原料とし、金属に白金箔（厚み10～50 μm ）を用いた。まず基材上に白金箔を保持し、これにチタニア微粉を溶射トーチにより溶融して溶射しチタニア被膜（膜厚50 μm 前後）を形成し、これを粉砕し平均粒度10～150 μm の白金担チタニア微粉を得た。

【0034】この白金担チタニア微粉を使用した、根管充填材、光重合レジン、印象材及び石膏に適用する配合例を以下に示す。

（1）根管充填材では、

（イ）組成

主剤（粉剤）

酸化亜鉛	39%（重量・・・以下同じ）
ロジン	29%
次炭酸ビスマス	14%
硫酸バリウム	14%
チタニア微粉	4%

液剤

チュージ油	80%
オリーブ油	20%

（ロ）調製

主剤と液とを適量ずつ混ぜ合わせペースト状とし根管内に充填する。

（ハ）その他

配合量としては、この例の外、1～50重量%が適当である。チタニア微粉がこれ以下であれば殺菌性が十分でなく、これ以上であれば充填効果が落ちる。

【0035】（2）光重合レジンでは、

（イ）組成

ポリシアヌレート	
ビニル化合物	
重合開始剤	
以上合計	100部

チタニア微粉 5部

（ロ）調製

上記を混合して光重合レジンとした。

（ハ）その他

配合例としては、この例の外、レジン100部に対し、

チタニア微粉1～20部が適当である。チタニア微粉がこれ以下であれば殺菌性が十分でなく、これ以上であればレジンの強度、耐久性が劣化する。

【0036】(3)印象材では、

(イ)組成

アルギン酸ナトリウム	15重量%
硫酸カルシウム2水塩	15重量%
第3リン酸ナトリウム	2重量%
タルク	10重量%
ケイソウ土	48重量%
チタニア微粉	10重量%

(ロ)調製

上記を混練し印象材を作った。

(ハ)その他

配合例としては、この例の外、粉剤中チタニア微粉を1～75重量%配合することができる。チタニア微粉がこれ以上であると、精度の良い印象材とはならず、また強度が不足し、これ以下であると、殺菌性が十分でない。

【0037】(4)石膏では、

(イ)組成

焼石膏100部、白金担持チタニア20部。

上記を混合して粉剤とした。

(ロ)調製

この粉剤に水を配合して石膏泥を調整し、上記印象材の陰型に流し込んで石膏模型とした。

(ハ)その他

配合例としては、この例の外、粉剤中1～50重量%配合することが出来る。チタニア微粉がこれ以上である

と、強度が不足し、かつ硬化時間が長くなる。これ以下であると、殺菌性が不足する。尚、特にこれらの殺菌性は、緑膿菌を用いてシャーレ中の細菌培養液に蛍光灯を照射して検査した結果、30分以上保持すれば殺菌できた。チタニアは生体に対して為害性を示さないため、本発明を重合レジンや根管充填材として使用しても人体に全く害を及ぼすことなく使用出来る。

【0038】

【発明の効果】本発明の歯科用殺菌性硬化性組成物を実施すれば、次のような効果を奏することができる。即ち、歯牙表面に露出している当該金属担持チタニア微粉を含有する組成物の硬化体に、適宜可視光を照射すれば、当該硬化体とその周辺歯牙部は殺菌され、う触や歯周疾患の予防や悪臭防止に有効である。

【0039】また、歯質内部に内蔵された当該硬化体に対して、歯質を透過する可視光を照射することにより、当該硬化体が歯質内面に接する境界部で殺菌効果を現わし、歯質内部や歯肉深部の疾患予防に有効である。

【0040】さらに印象材や石膏模型に光照射するだけで、殺菌性が付与されるから、患者口腔内の細菌性病原体の伝染経路を遮断することができ、義歯調製過程の従事者から感染症の発生を防護することができる。

【0041】金属を担持したチタニアは、金属に白金、チタニウムを使用する限り、人体に為害性を全く生ぜず、また殺菌剤のように消耗することなく、従って本発明の硬化体は、長年の口腔内使用に対しても極めて安全で、かつ殺菌効果の持続性を保証することができる。